

# DISPERSING ELEMENT OF TITANIUM DIOXIDE AND SILICONE FINE PARTICLE

Patent number: JP9208438  
Publication date: 1997-08-12  
Inventor: FUTAMATA HIDEO; TAKAHASHI HIDEO; HATTORI MASAKAZU; IIDA MASANORI  
Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA  
Classification:  
- international: A61K7/42; A61K7/00; B01J13/00; C01G23/00  
- european:  
Application number: JP19960289132 19961011  
Priority number(s): JP19960289132 19961011; JP19950333927 19951128

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP9208438

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dispersing element most appropriate for production of cosmetics having improved stability and excellent in covering power by previously dispersing titanium dioxide fine particle having a specific particle size using a dispersing agent and silicone as medium. **SOLUTION:** This dispersion is obtained by dispersing the titanium dioxide fine particle having average particle size of 0.005-0.15 $\mu$ m, especially 0.005-0.1 $\mu$ m, in the silicone dispersing medium with the dispersing agent comprising silicone compound by premixing with homogenizing-mixer, etc., and dispersing the titanium dioxide fine powder by using a crasher such as sand mill, etc. This fine powdered titanium dioxide silicone dispersion contains a well dispersed titanium dioxide, manifests an excellent UV screening effect when formulated in cosmetics. Methylpolysiloxane, methylcyclopolsiloxane, etc., are preferred as silicone dispersing medium. A fine powdered rod titanium dioxide having 0.005-0.6 $\mu$ m of length, axial ratio  $\geq 3$  is preferred as the fine powdered titanium dioxide.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The titanium-dioxide dispersing element in which this particle titanium dioxide has 0.005-0.15 micrometers of diameters of an average single particle by the silicone dispersing element containing the silicone, particle titanium-dioxide particle, and dispersant as a dispersion medium.

[Claim 2] The titanium-dioxide dispersing element according to claim 1 which is 0.005-0.1 micrometers of diameters of an average single particle of a particle titanium dioxide.

[Claim 3] the silicone as a dispersion medium is methyopolysiloxane -- coming out -- a certain titanium-dioxide dispersing element according to claim 1.

[Claim 4] the silicone as a dispersion medium is a methylphenyl polysiloxane -- coming out -- a certain titanium-dioxide dispersing element according to claim 1.

[Claim 5] the silicone as a dispersion medium is a methyl cyclo polysiloxane -- coming out -- a certain titanium-dioxide dispersing element according to claim 1.

[Claim 6] The titanium-dioxide dispersing element according to claim 1 whose dispersant is a trimethylsiloxy silicic acid.

[Claim 7] The titanium-dioxide dispersing element according to claim 1 whose dispersant is a dimethylpolysiloxane methyl (polyoxyalkylene) siloxane copolymer.

[Claim 8] The titanium-dioxide dispersing element according to claim 1 whose dispersants are a trimethylsiloxy silicic acid and a dimethylpolysiloxane methyl (polyoxyalkylene) siloxane copolymer.

[Claim 9] The titanium-dioxide dispersing element according to claim 1 0.05-0.6 micrometers and whose axial ratios die length is three or more cylindrical particle titanium dioxides for a particle titanium dioxide.

[Claim 10] The titanium-dioxide dispersing element according to claim 1 0.04-0.1 micrometers and whose axial ratios the configuration of a particle titanium dioxide has the shape of arborescence or starfish, and 0.2-0.5 micrometers and the diameter of an average minor axis are three or more cylindrical particle titanium dioxides for the diameter of an average major axis.

[Claim 11] The charge of sunscreen makeup containing the particle titanium-dioxide dispersing element of claim 1.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the charge of sunscreen makeup using the dispersing element and this which made silicone distribute a particle titanium dioxide.

[0002]

[Description of the Prior Art] If a particle titanium dioxide with a single particle diameter of about 0.15 micrometers or less is blended with the film or moldings, such as resin, while protecting the matter which covers ultraviolet rays and deteriorates by ultraviolet rays, as a visible ray is penetrated and it said that it had transparency, it is known well that the pigment class titanium dioxide of 0.15–0.5 micrometers of diameters of a single particle shows a different property. Furthermore, the operation to the body is very low, and since there is almost no deterioration by ultraviolet rays, a chemical, etc. in itself, the particle titanium dioxide is used for the coating, the charge of makeup, and the chemical fiber as an ultraviolet-rays electric shielding agent with high safety, stability, and transparency. By the way, many silicone has come to be used for a coating and cosmetics in recent years as an ingredient excellent in a water resisting property, water repellence, chemical resistance, and weatherability. Especially, in addition to the water resisting property etc., for the charges of makeup, the merit of the elongation when applying to the skin and a dry feel attract attention very much from excelling extremely. However, since silicone had high hydrophobicity to a titanium-dioxide front face being a hydrophilic property when it was going to blend the titanium dioxide with the charge of makeup of a silicone system in order to give ultraviolet-rays electric shielding nature, the titanium-dioxide particle condensed without getting used to silicone, and the problem that original transparency and ultraviolet-rays electric shielding nature were not demonstrated arose.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is to offer the dispersing element which can give the ultraviolet-rays electric shielding ability which could blend with the high distribution condition and was very excellent in comparatively easy distributed-processing actuation about the particle titanium dioxide which is the ultraviolet-rays electric shielding agent excellent in safety, stability, and transparency when it blended with the charge of makeup of a silicone system.

[0004]

[Means for Solving the Problem] About the particle titanium dioxide, this invention person etc. examined various gestalten which demonstrate completely the ultraviolet-rays electric shielding ability which it originally has, when it blended with the charge of makeup of a silicone system. Consequently, when it was the gestalt which distributed it well beforehand using the dispersant, having used [gestalt] silicone as the medium, in addition to the ability to solve said trouble, improvement in feeling of use, such as improvement in stability of the blended charge of makeup and merit of elongation, etc. acquired knowledge that there is outstanding effectiveness which is not in the conventional technique, and completed this invention.

[0005] The particle titanium-dioxide dispersing element of this invention consists of silicone as a medium, a particle titanium dioxide, and a dispersant that makes this particle distribute stably.

[0006] as combination of a dispersing element -- the particle titanium dioxide 30 – 70 weight sections -- 40 – 60 weight section and a dispersant are 1 – 40 % of the weight as a dispersant / a particle titanium dioxide desirably.

[0007] Any of a globular shape, a cylinder, fusiform, and arborescence are sufficient as the configuration of the particle titanium dioxide in the particle titanium-dioxide dispersing element of this invention, and the diameter of an average single particle is 0.005–0.15 micrometers. In the case of the particle titanium dioxide which has a configuration except spherical, in quest of those volume, the path was made into the diameter of an average single particle of each configuration supposing the shape of a true ball of the volume and equivalence.

[0008] Although the particle titanium dioxide used in this invention can be manufactured by various approaches, from an acid, heating aging of it can be carried out and it can acquire the resultant which carried out neutralization hydrolysis of the titanium-tetrachloride water solution, for example with alkali, calcinated the

obtained water titanium dioxide, or heat-treated the water titanium dioxide by the sodium hydroxide, and was acquired. This thing may be calcinated further if needed and may aim at adjustment of particle diameter or particle shape, and also improvement in weatherability. Moreover, what carried out amalgam-decomposition processing of the water titanium dioxide obtained by carrying out heating hydrolysis of a sulfuric-acid titanium water solution or the titanium-tetrachloride water solution from the acid, and this thing may be calcinated further. It is more desirable to be covered furthermore, with at least one sort of oxides or the water oxide of aluminum, silicon, a zirconium, titanium, zinc, and tin so that a particle titanium dioxide may aim at improvement in compatibility with a dispersant or lightfastness.

[0009] Methyopolysiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, a dodeca methyl cyclohexa siloxane, a methylphenyl polysiloxane, etc. are mentioned that what is necessary is just to choose as silicone as a medium used in this invention according to the charge of makeup which it is going to blend.

[0010] As for the dispersant used in this invention, it is desirable that it is the compound of a silicone system, for example, a dimethylpolysiloxane methyl (polyoxyalkylene) siloxane copolymer, a trimethylsiloxy silicic acid, carboxy denaturation silicone oil, amino denaturation silicone oil, etc. are mentioned. A good silicone dispersing element is obtained in respect of dispersibility, viscosity, stability, etc. by blending a silicone system dispersant 5 to 30% preferably 1 to 40% on the weight criteria of titanium oxide. The optimal combination of a dispersant increases, so that there are so many amounts of a surface coating agent that the specific surface area of diacid titanium is large in general. Moreover, the optimal loadings of a dispersant change also with the process of an ultrafine particle titanium dioxide, and classes of surface coating agent. It may be better to use a dispersant combining two or more sorts of things. When use of one sort of dispersants is not enough as the elongation or emulsion stability of cosmetics, it is because they can be stopped.

[0011] Next, the manufacture approach of the particle titanium-dioxide silicone dispersing element of this invention is described. The dispersing element of this invention is obtained by making a particle titanium dioxide distribute using grinders, such as a sand mill, a pebble mill, and a disc mill, after carrying out preliminary mixing of a dispersant, a specific medium, and a specific particle titanium dioxide using a wing mold agitator, DISUPA, a homomixer, etc. In addition, although the class of grinder, selection of grinding media, and a setup of the optimal grinding conditions are important when adjusting an advanced dispersing element, it is desirable to grind, for example using zirconia beads with a diameter of 0.5mm by the sand mill of a vertical mold and a horizontal type.

[0012] Thus, since the obtained particle titanium-dioxide silicone dispersing element contains a particle titanium dioxide in the condition of having distributed very well, if it is blended with the charge of makeup, it will discover the effectiveness of improvement in feeling of use, such as improvement in stability of the charge of makeup with which the particle titanium dioxide blended the outstanding ultraviolet-rays electric shielding ability which it originally has in addition to fully demonstrating, and merit of elongation.

[0013] Since a particle titanium-dioxide silicone dispersing element is blended with the desired charge of makeup after it is produced on the conditions which were very suitable for distribution of a particle titanium dioxide, the ultraviolet-rays electric shielding ability which a particle titanium dioxide originally has is fully demonstrated. On the other hand, the ultraviolet-rays electric shielding ability which a particle titanium dioxide's originally has not being enough demonstrated, even if it usually blends a particle titanium dioxide by approach which blends powder with the charge of makeup, and the problem of a particle titanium dioxide dissociating from a silicone component, and sedimenting with time, arises in many cases. When using the particle titanium-dioxide silicone dispersing element of this invention as a charge of sunscreen makeup, it can blend with the oily component which is mainly concerned with silicone, a moisturizer, a surfactant, a pigment, perfume, antiseptics, water, alcohols, a thickener, etc., and can use with various kinds of gestalten, such as the shape of the shape of the shape of the shape of the shape of a lotion, and a cream, and a paste, and a stick, and a milky lotion.

[0014]

[Embodiment of the Invention] It explains in more detail, illustrating this invention according to the following example. An example is the specific mode of this invention and is not restrictive.

[0015]

[Example]

Adding an example 1 titanium-tetrachloride water solution ( $\text{TiO}_2$  200 g/l) to a room temperature, the sodium-hydroxide water solution neutralized, the amorphous hydroxylation titanium of colloid was deposited, it ripened after that, and the minute titania sol of a rutile mold was obtained. After filtering and washing this sol, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours, and it ground by the fluid energy mill, and ultrafine particle titanium-dioxide powder with a mean particle diameter of 20nm was obtained. This ultrafine particle titanium-dioxide powder was made to distribute underwater, wet grinding was carried out by the sand mill, and it considered as the ultrafine particle titanium-dioxide slurry ( $\text{TiO}_2$  200 g/l). It is aluminum  $2\text{O}_3$  about a sodium aluminate, stirring well [ after heating this slurry at 70 degrees C ]. It carries out and is  $\text{TiO}_2$ . It added 5% on weight criteria, it ripened succeedingly, and the hydration oxide of aluminum was made to precipitate and cover on this titanium-dioxide particle. After filtering and washing the solid content and drying a washing cake, the hammer type mill ground and

ultrafine particle titanium-dioxide powder (diameter of an average single particle 0.02 micrometers) was obtained.

[0016] DISUPA was used into the mixed liquor of the dispersant (trimethylsiloxy silicic acid) 12 weight section and the dispersion-medium (octamethylcyclotetrasiloxane) 48 weight section, and this particle titanium-dioxide powder 40 weight section was mixed. Next, when this was ground by the sand mill, using a zircon bead as media, the silicone oil dispersing element (A) of viscosity 150cP was obtained.

[0017] It is water titanium oxide obtained by hydrolysis of an example 2 titanium-tetrachloride water solution  $\text{TiO}_2$ . It is considered as the aqueous suspension of the concentration of conversion 100 g/l. It added stirring 1400g of sodium-hydroxide water solutions 48% to 2l. of this aqueous suspension, and at 95 degrees C, after 120-minute heating, it filtered and fully washed. Repulping of the washing cake is carried out with water, and it is  $\text{TiO}_2$ . After adding having considered as the aqueous suspension of the concentration of conversion 100 g/l, having put 1.5l. of this aqueous suspension into the flask with a dephlegmator, and stirring 400g of hydrochloric acids 35%, heating aging was carried out for 120 minutes at 95 degrees C, and the aqueous suspension of 0.20 micrometers of major axes of a rutile mold crystal and the cylindrical particle titanium oxide of an axial ratio 5.0 (it is 0.078 micrometers when expressed with the diameter of an average single particle) was obtained.

[0018] It is aluminum  $2\text{O}_3$  about a sodium aluminate, stirring well [ after heating this suspension at 70 degrees C ]. It carries out and is  $\text{TiO}_2$ . It added 5% on weight criteria, it ripened succeeding, and the hydration oxide of aluminum was made to precipitate and cover on this titanium-dioxide particle. After filtering and washing the solid content and drying a washing cake, the hammer type mill ground and cylindrical particle titanium-dioxide powder was obtained.

[0019] DISUPA was used into the mixed liquor of the dispersant (trimethylsiloxy silicic acid) 12 weight section and the dispersion-medium (decamethyl cyclopentasiloxane) 48 weight section, and this cylindrical particle titanium-dioxide powder 40 weight section was mixed. Next, when this was ground by the sand mill, using a zircon bead as media, the silicone oil dispersing element (B) of viscosity 100cP was obtained.

[0020] It is water titanium oxide obtained by hydrolysis of an example 3 titanium-tetrachloride water solution  $\text{TiO}_2$ . It is considered as the aqueous suspension of the concentration of conversion 100 g/l. It added stirring 1400g of sodium-hydroxide water solutions 48% to 2l. of this aqueous suspension, and at 95 degrees C, after 120-minute heating, it filtered and fully washed. Repulping of the washing cake is carried out with water, and it is  $\text{TiO}_2$ . After adding in an instant, having considered as the aqueous suspension of the concentration of conversion 100 g/l, having put 1.5l. of this aqueous suspension into the flask with a dephlegmator, and stirring 570g of hydrochloric acids 35%, heating aging was carried out for 120 minutes at 95 degrees C, and the aqueous suspension of arborescence particle titanium oxide of 0.30 micrometers of major axes of a rutile mold crystal and 0.055 micrometers of minor axes (it is 0.11 micrometers when expressed with the diameter of an average single particle) was obtained.

[0021] It is aluminum  $2\text{O}_3$  about a sodium aluminate, stirring well [ after heating this suspension at 70 degrees C ]. It carries out and is  $\text{TiO}_2$ . It added 5% on weight criteria, it ripened succeeding, and the hydration oxide of aluminum was made to precipitate and cover on this titanium-dioxide particle. After filtering and washing the solid content and drying a washing cake, the hammer type mill ground and arborescence particle titanium-dioxide powder was obtained.

[0022] DISUPA was used into the mixed liquor of the dispersant (trimethylsiloxy silicic acid) 12 weight section and the dispersion-medium (decamethyl cyclopentasiloxane) 48 weight section, and this arborescence particle titanium-dioxide powder 40 weight section was mixed. Next, when this was ground by the sand mill, using a zircon bead as media, the silicone oil dispersing element (C) of viscosity 130cP was obtained.

[0023] DISUPA was used into the mixed liquor of a total of 12 dispersant (trimethylsiloxy silicic-acid 6 weight section and dimethylpolysiloxane methyl (polyoxyethylene) siloxane copolymer 6 weight section) weight sections and the dispersion-medium (octamethylcyclotetrasiloxane) 48 weight section, and the particle titanium-dioxide powder 40 weight section of example 4 example 1 was mixed. Next, when this was ground by the sand mill, using a zircon bead as media, the silicone oil dispersing element (D) of viscosity 90cP was obtained.

[0024] The particle titanium dioxide of example of comparison 1 example 1 was used as powder (E).

[0025] The cylindrical particle titanium dioxide of example of comparison 2 example 2 was used as powder (F).

[0026] The arborescence particle titanium dioxide of example of comparison 3 example 3 was used as powder (G).

[0027] Silicone (dispersing element A) - (D) and powder (E) - (G) of an example of trial 1 particle titanium dioxide was blended so that the total quantity might become the 100 weight sections by the following formula, respectively, and sun-block cream (W/O emulsion) (a), (b), (c), (d), (e), (f), and (g) were obtained.

1) An octamethyl SHIKUTO tetra-siloxane Remainder (2) dimethylpolysiloxane 15.7 weight sections (3) dimethylpolysiloxane - A methyl (polyoxyethylene) siloxane copolymer 0.5 weight section (4) particle titanium-dioxide silicone dispersing element (A) - (D) The 7.5 weight sections Or particle titanium-dioxide powder (E) - (G) 3.0 weight sections (5) nylon powder (particle diameter of 5 micrometers) 12.5 weight sections (6) ethanol

10.0 weight sections (7) glycerol 2.5 weight sections (8) purified water Stirring the mixture of 27.5 weight section component (1) component [ which was mixed beforehand ] (6) - (8), it added to what mixed - (5) and was distributed by DISUPA gradually, and sun-block cream was adjusted to it.

[0028] Evaluation approach 1 above-mentioned each cream was applied so that it might become 25-micrometer thickness on a quartz-glass plate, and the permeability of 750-300nm was measured with the spectrophotometer.

[0029] I had ten 20-52-year-old women use evaluation approach 2 above-mentioned each cream for usual, and had the feeling of use of the merit of the elongation on the skin evaluated mutually. The above trial / evaluation result was shown in Table 1.

[0030]

[Table 1]

試料を配合した日焼け止めクリームの透過率 (%)

|       | 試料  | 可視光領域<br>(550 nm) | 紫外線 A 領域<br>(360 nm) | 紫外線 B 領域<br>(308 nm) | 使用感 |
|-------|-----|-------------------|----------------------|----------------------|-----|
| 実施例 1 | (a) | 93.3              | 24.5                 | 0.8                  | 7   |
| 実施例 4 | (d) | 92.8              | 24.8                 | 0.9                  | 9   |
| 比較例 1 | (e) | 80.3              | 58.6                 | 47.4                 | 3   |
| 実施例 2 | (b) | 90.1              | 20.8                 | 1.2                  | 9   |
| 比較例 2 | (f) | 82.8              | 53.4                 | 38.4                 | 4   |
| 実施例 3 | (c) | 84.7              | 11.1                 | 3.9                  | 8   |
| 比較例 3 | (g) | 77.8              | 49.6                 | 50.8                 | 5   |

(注) 使用感は 10 段階で評価。数値が大きい程、伸びが良いことを示す。

[0031]

[Effect of the Invention] Since the particle titanium-dioxide silicone dispersing element of this invention contains the particle titanium dioxide which is the ultraviolet-rays electric-shielding agent excellent in safety, stability, and transparency in the condition distributed very well, if it blends with the charge of makeup, it will offer the charge of makeup which discovers the effectiveness of improvement in feeling of use, such as merit of elongation, on the stable disposition of the charge of makeup with which a particle titanium dioxide blended the outstanding ultraviolet-rays electric-shielding ability which it originally has in addition to fully demonstrating.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208438

(43) 公開日 平成9年(1997)8月12日

| (51) Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| A 6 1 K 7/42              |      |        | A 6 1 K 7/42  |        |
|                           | 7/00 |        | 7/00          | B      |
| B 0 1 J 13/00             |      |        | B 0 1 J 13/00 | B      |
| C 0 1 G 23/00             |      |        | C 0 1 G 23/00 | Z      |

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 5 頁)

|              |                  |          |  |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平8-289132      | (71) 出願人 | 000000354<br>石原産業株式会社<br>大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 |
| (22) 出願日     | 平成8年(1996)10月11日 | (72) 発明者 | 二又 秀雄<br>三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平7-333927      | (72) 発明者 | 高橋 英雄<br>三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内       |
| (32) 優先日     | 平7(1995)11月28日   | (72) 発明者 | 服部 雅一<br>三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内       |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)         |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子二酸化チタンシリコーン分散体

(57) 【要約】

【課題】 紫外線遮蔽性を付与する目的で、シリコーン系の化粧料に微粒子二酸化チタンを配合しようとする  
と、微粒子二酸化チタン表面が親水性であるのに対し、シリコーンが高い疎水性を有していることから、微粒子二酸化チタン粒子がシリコーンになじまずに凝集してしまい、微粒子二酸化チタン粒子が本来有する透明性、紫外線遮蔽性が発揮されない。

【解決手段】 平均単一粒子径0.005~0.15 $\mu$ mをもつ微粒子二酸化チタンを、分散剤を用い、シリコーンを媒液とした分散体とし、予め良く分散させた形態とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散媒としてのシリコン、微粒子二酸化チタン粒子及び分散剤を含むシリコン分散体で、該微粒子二酸化チタンが平均単一粒子径0.005~0.15 $\mu$ mをもつ二酸化チタン分散体。

【請求項2】 微粒子二酸化チタンの平均単一粒子径0.005~0.1 $\mu$ mである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項3】 分散媒としてのシリコンがメチルポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項4】 分散媒としてのシリコンがメチルフェニルポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項5】 分散媒としてのシリコンがメチルシクロポリシロキサンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項6】 分散剤がトリメチルシロキシケイ酸である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項7】 分散剤がジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項8】 分散剤がトリメチルシロキシケイ酸及びジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体である請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項9】 微粒子二酸化チタンが、長さが0.05~0.6 $\mu$ m、軸比が3以上の棒状微粒子二酸化チタンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項10】 微粒子二酸化チタンの形状が樹枝状或いはヒトデ状であり、平均長軸径が0.2~0.5 $\mu$ m、平均短軸径が0.04~0.1 $\mu$ m、軸比が3以上の棒状微粒子二酸化チタンである請求項1に記載の二酸化チタン分散体。

【請求項11】 請求項1の微粒子二酸化チタン分散体を含有する日焼け止め化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微粒子二酸化チタンをシリコンに分散させた分散体及びこれを用いた日焼け止め化粧料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】単一粒子径約0.15 $\mu$ m以下の微粒子二酸化チタンは、樹脂などの膜或いは成形物に配合すると、紫外線を遮蔽して紫外線により変質する物質を保護する一方、可視光線を透過して透明性を有するといったように、単一粒子径0.15~0.5 $\mu$ mの顔料級二酸化チタンとは異なった性質を示すことは良く知られている。更に、人体への作用が極めて低く、またそれ自体紫外線や薬品などによる変質がほとんどないことから、微

粒子二酸化チタンは、安全性、安定性、透明性の高い紫外線遮蔽剤として、塗料、化粧品、化学繊維に利用されている。ところで近年、塗料、化粧品には、耐水性、撓水性、耐薬品性、耐候性に優れた材料として、シリコンが多く利用されるようになってきた。とくに、化粧料用には、耐水性などに加えて、肌に塗ったときの伸びのよさ、さらっとした感触が、極めて優れていることから、非常に注目されている。しかしながら、紫外線遮蔽性を付与する目的で、シリコン系の化粧料に二酸化チタンを配合しようとする、二酸化チタン表面が親水性であるのに対し、シリコンが高い疎水性を有していることから、二酸化チタン粒子がシリコンになじまずに凝集してしまい、本来の透明性、紫外線遮蔽性が発揮されないという問題が生じた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安全性、安定性、透明性に優れた紫外線遮蔽剤である微粒子二酸化チタンについて、シリコン系の化粧料に配合したときに、比較的簡単な分散処理操作で高分散状態に配合し得、非常に優れた紫外線遮蔽能を付与し得る分散体を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、微粒子二酸化チタンについて、シリコン系の化粧料に配合したときに、本来有する紫外線遮蔽能を完全に発揮するような形態を種々検討した。その結果、分散剤を用い、シリコンを媒液として、予め良く分散させた形態であれば、前記問題点を解決し得るのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさなど使用感の向上など、従来技術にない優れた効果があるとの知見を得、本発明を完成した。

【0005】本発明の微粒子二酸化チタン分散体は、媒液としてのシリコン、微粒子二酸化チタン、およびこの粒子を安定的に分散せしめる分散剤で構成されている。

【0006】分散体の配合としては、微粒子二酸化チタン30~70重量部、望ましくは40~70重量部と、分散剤が、分散剤/微粒子二酸化チタンとして1~40重量%である。

【0007】本発明の微粒子二酸化チタン分散体における微粒子二酸化チタンの形状は、球状、棒状、紡錘状、樹枝状のいずれでも良く、平均単一粒子径が0.005~0.15 $\mu$ mである。球状以外の形状を有する微粒子二酸化チタンの場合には、それらの体積を求めてその体積と等価の真球状を想定し、その径を各形状の平均単一粒子径とした。

【0008】本発明において使用する微粒子二酸化チタンは、種々の方法によって製造し得るが、例えば四塩化チタン水溶液をアルカリで中和加水分解し、得られた含水二酸化チタンを焼成するか、あるいは含水二酸化チタ



ンを水酸化ナトリウムで加熱処理し、得られた反応生成物を酸で加熱熟成して得ることができる。このものは、さらに必要に応じて焼成して粒子径や粒子形状の調整、更に耐候性の向上をはかってもよい。また、硫酸チタン水溶液や四塩化チタン水溶液を加熱加水分解して得られた含水二酸化チタンを酸で解こう処理したものや、このものをさらに焼成したものであってもよい。さらに微粒子二酸化チタンは、分散剤との親和性や耐光性の向上をはかるべく、例えばアルミニウム、珪素、ジルコニウム、チタン、亜鉛およびスズの少なくとも1種の酸化物または含水酸化物で被覆されている方が好ましい。

【0009】本発明において使用する媒液としてのシリコーンとしては、配合しようとする化粧料に合わせて選択すればよく、例えば、メチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどが挙げられる。

【0010】本発明において使用する分散剤は、シリコーン系の化合物であることが好ましく、例えば、ジメチルポリシロキサン・メチル（ポリオキシアルキレン）シロキサン共重合体、トリメチルシロキシケイ酸、カルボキシ変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイルなどが挙げられる。シリコーン系分散剤は、酸化チタンの重量基準で1~40%、好ましくは、5~30%配合することによって、分散性、粘度、安定性等の点で良好なシリコーン分散体を得られる。概ね、二酸化チタンの比表面積が大きいほど、また、表面被覆剤の量が多いほど、分散剤の最適配合は多くなる。また、超微粒子二酸化チタンの製法、表面被覆剤の種類によっても分散剤の最適配合量は異なってくる。分散剤は、2種以上のものを組み合わせて使用した方がよい場合がある。1種だけの分散剤の使用では、化粧品の伸びや乳化安定性が十分でない場合に、それらを抑えることができるからである。

【0011】次に、本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体の製造方法について述べる。本発明の分散体は、特定の分散剤、媒液及び微粒子二酸化チタンを、羽根型攪拌機、ディスパー、ホモミキサー等を用いて予備混合したのち、サンドミル、ベブルミル、ディスクミル等の粉碎機を用いて、微粒子二酸化チタンを分散せしめることにより得られる。なお、粉碎機の種類、粉碎メディアの選定、最適粉碎条件の設定は、高度な分散体を調整する上で重要であるが、例えば縦型、横型のサンドミルで直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて粉碎するのが望ましい。

【0012】このようにして得られた微粒子二酸化チタンシリコーン分散体は、微粒子二酸化チタンを非常に良く分散した状態で含有するため、化粧料に配合すると、微粒子二酸化チタンが本来有する優れた紫外線遮蔽能を十分に発揮するのに加え、配合した化粧料の安定性向

上、伸びのよさなどの使用感の向上の効果を発現する。

【0013】微粒子二酸化チタンシリコーン分散体は、微粒子二酸化チタンの分散に非常に適した条件で作製されたのち、所望の化粧料に配合されるため、微粒子二酸化チタンが本来有する紫外線遮蔽能が十分に発揮される。これに対し、通常、化粧料に粉末を配合するような方法で微粒子二酸化チタンを配合しても、微粒子二酸化チタンが本来有する紫外線遮蔽能が十分発揮されないばかりか、経時的に微粒子二酸化チタンがシリコーン成分から分離して沈降するなどの問題が生ずることが多い。本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体を日焼け止め化粧料として利用する場合には、例えばシリコーンを主とする油性成分、保湿剤、界面活性剤、顔料、香料、防腐剤、水、アルコール類、増粘剤等と配合し、ローション状、クリーム状、ペースト状、スティック状、乳液状など、各種の形態で用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明を下記実施例により例示しながら更に詳しく説明する。実施例は本発明の特定の態様であり、限定的なものではない。

【0015】

【実施例】

実施例1

四塩化チタン水溶液 ( $\text{TiO}_2$  200g/l) を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、その後熟成してルチル型の微小チタニアゾルを得た。このゾルを濾過、洗浄したのち600℃で3時間焼成し、流体エネルギーミルで粉碎して平均粒子径20nmの超微粒子二酸化チタン粉末を得た。この超微粒子二酸化チタン粉末を水中に分散させてサンドミルで湿式粉碎して超微粒子二酸化チタンスラリー ( $\text{TiO}_2$  200g/l) とした。このスラリーを70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として  $\text{TiO}_2$  重量基準で5%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分を濾過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して超微粒子二酸化チタン粉末（平均単一粒子径 0.02 $\mu\text{m}$ ）を得た。

【0016】この微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤（トリメチルシロキシケイ酸）12重量部と分散媒（オクタメチルシクロテトラシロキサン）48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度150cPのシリコーンオイル分散体（A）を得た。

【0017】実施例2

四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを  $\text{TiO}_2$  換算100g/lの濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2lに4.8%水酸化ナトリウム

水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、ろ過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレバルプし、 $TiO_2$  換算100g/lの濃度の水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5lを還流器付きフラスコに入れ、35%塩酸400gを攪拌しながら添加したのち、95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長軸0.20 $\mu m$ 、軸比5.0(平均単一粒子径で表すと、0.078 $\mu m$ )の棒状微粒子酸化チタンの水性懸濁液を得た。

【0018】この懸濁液を70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを $Al_2O_3$ として $TiO_2$ 重量基準で5%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分をろ過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して棒状微粒子二酸化チタン粉末を得た。

【0019】この棒状微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤(トリメチルシロキシケイ酸)12重量部と分散媒(デカメチルシクロペンタシロキサン)48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度100cPのシリコンオイル分散体(B)を得た。

#### 【0020】実施例3

四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを $TiO_2$ 換算100g/lの濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2lに48%水酸化ナトリウム水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、ろ過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレバルプし、 $TiO_2$ 換算100g/lの濃度の水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5lを還流器付きフラスコに入れ、35%塩酸570gを攪拌しながら同時に添加したのち、95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長軸0.30 $\mu m$ 、短軸0.055 $\mu m$ (平均単一粒子径で表すと、0.11 $\mu m$ )の樹枝状微粒子酸化チタンの水性懸濁液を得た。

【0021】この懸濁液を70℃に加熱した後よく攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを $Al_2O_3$ として $Ti$

$O_2$ 重量基準で5%添加し、引き続き熟成してアルミニウムの水和酸化物を該二酸化チタン粒子上に沈殿、被覆させた。その固形分をろ過、洗浄し、洗浄ケーキを乾燥したのちハンマータイプミルで粉碎して樹枝状微粒子二酸化チタン粉末を得た。

【0022】この樹枝状微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤(トリメチルシロキシケイ酸)12重量部と分散媒(デカメチルシクロペンタシロキサン)48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度130cPのシリコンオイル分散体(C)を得た。

#### 【0023】実施例4

実施例1の微粒子二酸化チタン粉末40重量部を分散剤(トリメチルシロキシケイ酸6重量部とジメチルポリシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体6重量部)計12重量部と分散媒(オクタメチルシクロテトラシロキサン)48重量部との混合液中にディスパーを用いて混合した。次に、これをジルコンビーズをメディアとして用い、サンドミルで粉碎したところ、粘度90cPのシリコンオイル分散体(D)を得た。

#### 【0024】比較例1

実施例1の微粒子二酸化チタンを粉末(E)として用いた。

#### 【0025】比較例2

実施例2の棒状微粒子二酸化チタンを粉末(F)として用いた。

#### 【0026】比較例3

実施例3の樹枝状微粒子二酸化チタンを粉末(G)として用いた。

#### 【0027】試験例1

微粒子二酸化チタンのシリコン分散体(A)~(D)及び粉末(E)~(G)をそれぞれ下記の処方で合計量が100重量部になるように配合して日焼け止めクリーム(W/Oエマルジョン)(a)(b)(c)(d)(e)(f)(g)を得た。

|   |                  |
|---|------------------|
| (1) オクタメチルシクロテトラシロキサン                               | 残部               |
| (2) ジメチルポリシロキサン                                     | 15.7重量部          |
| (3) ジメチルポリシロキサン・<br>メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体         | 0.5重量部           |
| (4) 微粒子二酸化チタンシリコン分散体(A)~(D)<br>又は微粒子二酸化チタン粉末(E)~(G) | 7.5重量部<br>3.0重量部 |
| (5) ナイロンパウダー(粒子径5 $\mu m$ )                         | 12.5重量部          |
| (6) エタノール   | 10.0重量部          |
| (7) グリセリン   | 2.5重量部           |
| (8) 精製水   | 27.5重量部          |

成分(1)~(5)を混合してディスパーで分散したものの、予め混合した成分(6)~(8)の混合物を攪拌

しながら徐々に添加して日焼け止めクリームを調整した。

## 【0028】評価方法1

上記各クリームを石英ガラス板上に25 $\mu$ mの膜厚となるように塗布し、分光光度計にて750～300nmの透過率を測定した。

## 【0029】評価方法2

上記各クリームを20～52歳の女性10名に通常に使

用してもらい、肌の上での伸びのよさの使用感を相互に評価してもらった。以上の試験・評価結果を表1に示した。

## 【0030】

## 【表1】

試料を配合した日焼け止めクリームの透過率(%)

|      | 試料  | 可視光領域<br>(550nm) | 紫外線A領域<br>(360nm) | 紫外線B領域<br>(308nm) | 使用感 |
|------|-----|------------------|-------------------|-------------------|-----|
| 実施例1 | (a) | 93.3             | 24.5              | 0.8               | 7   |
| 実施例4 | (d) | 92.8             | 24.8              | 0.9               | 9   |
| 比較例1 | (e) | 80.3             | 58.6              | 47.4              | 3   |
| 実施例2 | (b) | 90.1             | 20.8              | 1.2               | 9   |
| 比較例2 | (f) | 82.8             | 53.4              | 38.4              | 4   |
| 実施例3 | (c) | 84.7             | 11.1              | 3.9               | 8   |
| 比較例3 | (g) | 77.8             | 49.6              | 50.8              | 5   |

(注) 使用感は10段階で評価。数値が大きい程、伸びが良いことを示す。

## 【0031】

【発明の効果】本発明の微粒子二酸化チタンシリコーン分散体は、安全性、安定性、透明性に優れた紫外線遮蔽剤である微粒子二酸化チタンを非常に良く分散した状態

で含有するため、化粧品に配合すると、微粒子二酸化チタンが本来有する優れた紫外線遮蔽能を十分に発揮するのに加え、配合した化粧料の安定性向上、伸びのよさなどの使用感の向上の効果を発現する化粧料を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 飯田 正紀

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**